UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934 - 1935 — N° 128

ÉTUDE CRITIQUE DU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES IONS ALCALINOTERREUX ET DES SULFATES PAR LA MÉTHODE AU CHROMATE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le ..... Juin 1935
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

PAR

MAURICE REBEC
Pharmacien, Licencié ès-Sciences
Ancien Elève de l'Institut Pasteur

Examinateurs de la Thèse { MM. VOLMAR, Professeur, Président
LOBSTEIN, Professeur
LAPP, Professeur ..... } Juges

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934 - 1935 — N° 128

ÉTUDE CRITIQUE DU DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES IONS ALCALINOTERREUX ET DES SULFATES PAR LA MÉTHODE AU CHROMATE

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le ..... Juin 1935
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

PAR

MAURICE REBEC
Pharmacien, Licencié ès-Sciences
Ancien Elève de l'Institut Pasteur

Examinateurs de la Thèse : MM. VOLMAR, Professeur, Président
LOBSTEIN, Professeur
LAPP, Professeur .....
Juges

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. LOBSTEIN, *Doyen*, ✻, ⚕, I. ❀, ❁.
A. SARTORY, *Assesseur*, C. ✻, I. ❀, C. ❁.
CUVIER, *Secrétaire*, ❀.

DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ✻, I. ❀, ❁.

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY, C. ✻, I. ❀, C. ❁	Bactériologie.
	LAVIALLE, I. ❀, ❁	Botanique.
	VOLMAR, I. ❀	Chimie organique.
	LOBSTEIN, ✻, ⚕, I. ❀, ❁	Matière médicale.
	GUILLAUME, ✻, ⚕, I. ❀, ❁	Pharmacie galénique.
	LAPP, ❀	Pharmacie chimique.
	N. (CORDIER, chargé de cours)	Chimie analytique.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. BRÆMER, ✻, I. ❀, O. ❁.
JADIN, O. ✻, I. ❀, ❁.

CHARGÉ DES FONCTIONS D'AGRÉGÉ

M. R. SARTORY, ❁.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	LOBSTEIN	Toxicologie.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	EISENMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.	R. SARTORY, ❁	Bactériologie et Parasitologie.
	COLLARD, I. ❀, ⚕	Chimie pharmaceutique.
	N.	Chimie et Physique.
	BOHN, ❀	Histoire naturelle.

Etude Critique du Dosage Volumétrique des Ions Alcalinoterreux et des Sulfates par la Méthode au Chromate

INTRODUCTION

Le dosage des ions alcalinoterreux et de l'ion So^4 se fait en général par voie pondérale, et la plupart des techniques usitées reposent sur la précipitation réciproque de ces ions et la pesée du sulfate alcalinoterreux formé. De nombreuses méthodes ont été proposées, toutes basées sur ce principe, et ont eu pour but de faciliter ce dosage simple en théorie, mais en réalité l'un des plus délicats à effectuer : la précipitation du sulfate de baryum étant grandement influencée soit par la présence d'ions étrangers dans la solution (nitrates) soit par les conditions mêmes de la réaction : c'est ainsi que MM. Volmar et Stahl ont montré (C.R. 1924, t. 178, p. 697) l'influence de l'agitation sur la formation des grains et par suite sur l'entraînement des ions étrangers.

Des essais de dosage volumétrique des ions alcalinoterreux et surtout des sulfates ont été faits depuis longtemps, en vue d'arriver à une technique plus rapide et plus sûre. En particulier Deniges signale dans son Précis de Chimie Analytique (*Paris, Maloine éditeur,* 1930) *que l'on peut doser volumétriquement le plomb et le baryum en les précipitant à l'état de chromate au moyen d'une liqueur titrée de chromate alcalin et titrant ensuite iodométriquement l'excès de chromate ; il ajoute que cette technique peut être étendue au dosage volumétrique des sulfates.*

Nous nous sommes proposé, au cours de ce travail, de reprendre l'étude de cette méthode, en la modifiant quelque peu, de vérifier son exactitude pour les trois ions alcalinoterreux : baryum, strontium, et calcium, et de l'appliquer au dosage des sulfates purs ou en présence d'autres ions. Notre but final était de rechercher si cette technique volumétrique est applicable au dosage des sulfates dans le vin et à la recherche précise du plâtrage.

Avant d'entrer dans le détail de nos recherches, qu'il nous soit permis d'adresser à notre maître, M. le Professeur Y. Volmar, directeur du Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg, l'expression de notre gratitude pour les conseils éclairés et si encourageants qu'il n'a cessé de nous prodiguer et qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons également à exprimer ici notre reconnaissance à M. le Professeur Lobstein, Doyen de la Faculté de Pharmacie et à M. le Professeur Lapp qui ont bien voulu nous faire l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury.

Nous avons divisé l'exposé de notre travail en trois parties :

1° Partie théorique.
2° Partie expérimentale.
3° Applications.

PREMIÈRE PARTIE

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

Méthodes volumétriques de dosage des ions alcalinoterreux

De nombreux procédés ont été préconisés, notamment pour le titrage de l'ion baryum.

On peut, avec L. de Koninck (Chimie Analytique) les ramener à quatre types principaux.

A) *Titrages alcalimétriques.*

Le baryum, le strontium, le calcium peuvent être titrés directement au moyen d'une liqueur normale d'acide chlorhydrique, s'ils sont à l'état d'hydrate, de carbonate ou de sulfate. S'ils sont à l'état de sels solubles on peut, suivant les indications de Deniges (*Chimie Analytique,* 6e édition 1930, t. 1, page 553), les précipiter au moyen d'un volume connu de liqueur de carbonate alcalin, et titrer ensuite l'excès de carbonate.

B) *Dosages directs au moyen d'une liqueur oxalique.*

Hempel, Kraut (*Chem. Centr. Bl.,* 1856, page 316), F.L. Hahn et G. Weiler (*Z. fur Analyt. Ch.,* t. 70, page 1, 1927), Deniges (*loc. cit.*), ont préconisé la précipitation à l'état d'oxalate, et le titrage ultérieur de l'excès d'acide oxalique au moyen d'une liqueur de permanganate de K.

C.H. Peters, Baxter et H.L. Frevert (*An. Ch. Jl.*, t. 34, 1905, page 109) recueillent au contraire le précipité d'oxalate formé, le redissolvent dans l'acide chlorhydrique dilué et titrent l'acide oxalique mis en liberté avec une liqueur de permanganate.

Ces méthodes donnent surtout de bons résultats avec le calcium ; avec le baryum il faut opérer la précipitation en présence d'alcool.

c) *Dosages au moyen d'une liqueur sulfurique.*

Quelque nette que puisse être la précipitation du sulfate de baryum, elle ne se prête pas au dosage volumétrique de ce métal : le terme de la réaction étant à peu près impossible à percevoir par voie chimique.

Cette méthode qui d'ailleurs ne pourrait être utilisée que pour le baryum, présente au contraire un grand intérêt en électrotitrimétrie, la cessation de formation de sulfate étant accompagnée d'un changement brusque de direction dans la courbe de conductibilité de la solution.

D) *Dosages iodométriques au moyen d'une liqueur d'iodate.*

A.E. Hill et W.A.H. Zink (*An. Ch. Soc.*, t. 31, 1909, page 43), précipitent le baryum en solution légèrement ammoniacale, au moyen d'une liqueur d'iodate alcalin. Le précipité d'iodate $(Io^3)^2Ba$ obtenu, est ensuite traité par un excès de solution d'iodure de potassium pur et additionné d'acide chlorhydrique ; il y a mise en liberté d'iode suivant la réaction :

$$Io^3H + 5\ HI = 3\ H^2o + 6\ I$$

On le titre au moyen d'une liqueur décinormale d'hyposulfite de sodium.

La présence de calcium et de strontium gêne le dosage, ces métaux étant également précipités, quoique incomplètement par les iodates alcalins.

c) *Dosages directs au moyen d'une liqueur chromique.*

On fait tomber goutte à goutte une liqueur de chromate alcalin dans la solution barytique jusqu'à cessation de formation de précipité. La méthode ne s'applique qu'au baryum, et non aux autres alcalino-terreux, dont les chromates sont légèrement solubles dans ces conditions.

Comme liqueur précipitante, on peut employer une liqueur décinormale de chromate neutre de K. que l'on peut préparer par

pesée directe et dissolution, et vérifier ensuite avec une solution de titre connu de chlorure ou de nitrate de baryum.

Il est préférable d'utiliser une liqueur de chromate neutre d'ammonium, ce sel étant plus soluble, mais comme ce sel n'a pas une composition constante et perd dès la température ordinaire une partie de son ammoniac, on prépare la liqueur correspondante en faisant une solution décinormale de bichromate d'ammoniaque Cr^2o^7 $(NH^4)^2$, bien plus stable que le chromate, que l'on neutralise ensuite avec de l'ammoniaque.

L'indice de fin de réaction est difficile à saisir ; il est avantageux d'opérer en présence d'un excès d'acide acétique, le terme de la réaction étant marqué par l'apparition d'une teinte orangée due à l'excès de bichromate. Wildenstein (*Z. fur An. Ch.*, t. 1 page 323), C. Hartleb (*Pharm. Z.*, t. 46, 1901, page 501), Mlle Le Guyon (*Ac. Sc.*, séance 11 avril, 1927) conseillent de suivre la réaction en faisant des essais à la touche avec une solution de nitrate d'argent : la fin du dosage est indiquée par l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent. Cette technique a l'inconvénient de n'être utilisable qu'en solution neutre, exempte de chlorures.

Soltzien (*Z. fur An. Ch.*, t. 35, 1890, page 372) fait des essais à la touche avec une solution d'hématoxyline qui donne avec un excès de chromate une coloration bleue noirâtre, à chaud.

Balakowski (*Z. fur An. Ch.*, t. 82, 1930, page 206) préconise l'emploi d'indicateurs colorés spéciaux comme le bleu de bromothymol, le rouge de phénol ou le rouge de crésol.

Toutes ces méthodes sont délicates à employer et ont l'inconvénient d'être inutilisables en présence de substances capables de réagir sur l'acide chromique, notamment de substances oxydables, comme les composés organiques.

d) Dosages indirects au moyen de liqueurs chromiques.

Windisch (*Monit. Scient.*, 1895, page 301), Pellet et Quantin (*Bull. S. Ch.*, 1897, page 561), Mohr et Classen (*Tr. Chim. Analytique*, 1885), North (*Amer. Jour. of. Pharmacy*, 1914, page 249), ont préconisé une technique plus exacte que la méthode directe en éliminant la difficulté que l'on éprouve à saisir le terme de la précipitation de l'ion alcalinoterreux : ils additionnent la solution à doser d'un excès de liqueur titrée de chromate d'ammonium, séparent par filtration le précipité formé, et dans les eaux mères, titrent l'excès de chromate iodométriquement.

Telle (*J. Ph. et Ch.*, 6e série, t. 7, 1898, page 165), Selvatici (*Bull. An. Ch. de sucrerie,* t. 27, 1910, page 862) ont accéléré la technique en utilisant, pour séparer le précipité de chromate de baryum, un dispositif à filtration sous pression réduite.

Ces méthodes qui donnent de bons résultats quand on opère avec des solutions pures de sels de baryum ou de strontium cessent d'être applicables en présence de substances susceptibles d'être oxydées par les chromates ou par l'iode, notamment en présence de composés organiques.

De Koninck signale (*loc. cit.*), la possibilité de précipiter le baryum à l'état de chromate, de recueillir et laver le précipité, de le redissoudre dans un acide minéral dilué et d'y doser l'acide chromique par l'une quelconque des méthodes habituelles, en particulier par iodométrie.

Nous nous sommes proposé de reprendre l'étude de cette méthode, et d'en déterminer le degré de précision ; elle présente en effet l'avantage d'être applicable en présence de n'importe quelle substance étrangère oxydable, le titrage s'effectuant sur le précipité préalablement isolé, elle semblait donc pouvoir être utilisée en milieu organique comme en milieu purement minéral.

CHAPITRE II

Méthodes volumétriques de dosage des sulfates

Le dosage de l'ion So^4 se fait en général par pesée. L'importance considérable de ce dosage dans la pratique courante des laboratoires ou de l'industrie a amené les chimistes à essayer un grand nombre de méthodes volumétriques ; aucune n'a, jusqu'à ce jour, donné des résultats parfaitement satisfaisants, les unes sont trop longues, les autres trop délicates ou manquent de précision ; seules les techniques électrotitrimétriques sont utilisées dans certains cas, mais elles demandent un appareillage spécial qui n'est pas à la portée de tous les chimistes.

Nous diviserons, dans le but de les passer rapidement en revue, les différents méthodes préconisées pour le dosage des sulfates en trois classes.

1° Celles qui emploient les sels de baryum : ce sont les plus nombreuses.

2° Celles qui utilisent les sels de plomb.

3° Celles qui sont basées sur l'emploi de la benzidine.

I. — Méthodes utilisant des sels de baryum

Elles se ramènent à trois types principaux :

A) *Méthodes directes.*

Elles consistent à faire tomber goutte à goutte dans la solution à titrer, une solution décinormale de chlorure de baryum, jusqu'à cessation de formation d'un précipité, le terme de la réaction est difficile à saisir. Aussi Buchener (*Z. fur An. Ch.*, 1920, page 297) conseille-t-il d'ajouter le chlorure de baryum en prélevant de temps en temps une prise d'essai que l'on divise en deux parties : à l'une on ajoute du chlorure de baryum, à l'autre de l'acide sulfurique ; le terme de la réaction est atteint, au moment où l'essai au chlorure de baryum cesse de donner un précipité et ou celui à l'acide sulfurique commence à se troubler. La technique est longue et délicate.

B) *Méthodes indirectes alcalimétriques.*

De nombreuses techniques ont été préconisées, dont aucune d'ailleurs ne donne des résultats bien encourageants.

F. Jean et H. Pellet (*Bull. Soc. Ch.*, 1897, t. 1, page 203) traitent la solution de sulfate par une quantité connue de baryte décinormale $Ba(OH)^2$, filtrent le sulfate de baryum formé, et dans la liqueur claire, titrent alcalimétriquement l'excès de baryte. Benesch (*Ch. Z.*, 1923, page 366) ajoutait à la liqueur claire une quantité de solution de carbonate d'ammonium correspondant à la baryte employée et titrait alcalimétriquement l'excès de carbonate.

Sidersky (*Bull. Soc. Ch. Nord de la France,* 1888), Clemm (*Z. fur An. Ch.*, tome 9), plus récemment Vansteenberghe et Bauzile (*An. Ch. An.*, 1918, page 211), ont modifié la technique précédente, en la rendant applicable même en présence de matières organiques : on acidule la solution à doser qui ne doit pas contenir de bases alcalinoterreuses par addition d'acide chlorhydrique, on ajoute un excès connu de solution titrée de chlorure de baryum, puis une quantité équivalente de carbonate de sodium, on filtre, et dans la liqueur claire, on titre l'excès de carbonate de sodium, qui correspond au baryum fixé, au moyen d'une liqueur décinormale d'acide chlor-

hydrique. Mohr et Classen (traité d'*An. Ch.*), Bohlig (*Z. fur An. Ch.*, t. 10, page 310), Howden (*Chem. News*, 1918, page 383), Erlich (*An. Ch. an.*, 1920, page 214), conseillent de faire bouillir la solution à doser avec un excès de carbonate de baryum, de filtrer, et dans le filtrat de titrer le carbonate alcalin formé au moyen d'une liqueur acide en présence d'un indicateur coloré convenable, comme l'hélianthine. Cette méthode n'est d'ailleurs applicable qu'aux sulfates alcalins, en solutions neutres.

B. Patschke (*Zeit. fur Untersuchung der Lebensmittel*, 1931, t. 62 page 378) traite la solution de sulfates par une quantité connue de chlorure de baryum et dans la liqueur claire, dose directement l'excès de baryum au moyen d'une liqueur décinormale d'acide sulfurique, en présence d'un indicateur spécial, le rhodizonate de sodium. Cette méthode, préconisée par son auteur pour le dosage des sulfates dans l'eau, serait applicable en présence de fer au minimum, de substances réductrices et de matières organiques.

c) *Méthodes par précipitation.*

Elles consistent à traiter la solution de sulfate à doser par un excès de chlorure de baryum et à titrer cet excès en le précipitant à son tour au moyen d'une liqueur décinormale de chromate alcalin.

Elles sont l'application au dosage indirect des sulfates, de certaines des méthodes préconisées pour le titrage des ions Ba, et ne diffèrent entre elles que par l'indicateur de fin de réaction choisi.

Wildenstein (*Z. fur An. Ch.*, t. 1, page 323) opère en présence d'acide acétique, et utilise comme indice la coloration orangée que prend la liqueur surnageante claire par suite de la présence de bichromate en excès. C. Hartelb (*Ph. Z.*, t. 46, 1901, page 501) et Mlle Le Guyon (*C.R.A.S.*, 11 avril 1927), conseillent de faire des essais à la touche avec une solution de nitrate d'argent, la fin du dosage est indiquée par l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent.

Soudan (*Ch. et Ind.*, 1920, page 754) remplace la liqueur précipitante de chlorure de baryum par une solution de nitrate de baryum, ce qui augmenterait la précision, en évitant dans les touches, la formation de chlorure d'argent, et permet d'employer un papier réactif imprégné de nitrate d'argent.

Mlle Le Guyon (*loc. cit.*) a même conseillé de précipiter la solution de sulfate par un excès de nitrate de baryum décinormal,

l'excès de baryum par une solution décinormale de chromate alcalin, l'excès de chromate par une solution décinormale de nitrate d'argent, et finalement de titrer l'excès d'argent par la méthode Charpentier Volhard.

Vansteinberghe et Bauzile (*An. Ch. Anal.*, 1918, page 211), Balakowsky et Ginsburg (*Z. fur An. Ch.*, t. 86, 1931, page 344) traitent la solution de sulfate par un volume connu d'une liqueur barytique, puis titrent l'excès de baryum au moyen d'une liqueur titrée de chromate alcalin, en présence d'indicateurs spéciaux, comme le bleu de bromothymol, le rouge de phénol ou le rouge de crésol.

D) *Méthodes par précipitation et oxydation.*

Ces méthodes sont toutes basées sur les trois réactions suivantes :

1° Précipitation des ions So^4 à doser par un excès de solution barytique.

2° Précipitation de l'excès de baryum par une liqueur chromique.

3° Titrage de l'acide chromique en excès, en utilisant les propriétés oxydantes de cet acide.

La technique peut ainsi être employée en présence des ions étrangers (Cl.). Les méthodes proposées diffèrent entre elles par le procédé de titrage de l'acide chromique utilisé.

Pellet et Quantin (*Bull. Soc. Ch.*, 1897, page 561) additionnent la liqueur à doser d'un excès connu de solution titrée de chlorure de baryum, filtrent, ajoutent au filtrat une quantité d'une solution de chromate d'ammonium équivalente au chlorure de baryum employé, filtrent de nouveau, et dans le filtrat titrent le chromate non précipité par le sulfate ferreux et le permanganate de potassium.

Windisch (*Mon. Sc.*, 1895, page 301) opère de la même manière, mais titre l'excès de chromate resté en solution par l'anhydride arsénieux et une liqueur d'iode.

Mohr et Classen (*Traité d'An. Ch.*, 1885), Hinmann, North (*Am. Jour. of Pharmacy*, 1914, page 249), Telle (*Jour. Ph. Ch.*, 6e série, t. 7, page 365), E. Selvatici (*Bull. An. Ch. de sucrerie*, t. 27, 1910, page 862), titrent l'excès de chromate alcalin resté dans les eaux mères par l'iode et une liqueur d'hyposulfite, ce qui permet d'opérer en milieu acide, et non pas strictement neutre.

Andrews (*Indust. Engl. Chem. Analyt.*, t. 3, 1931, page 361) et Schmidt (*Z. fur An. Ch.*, t. 82, 1930, page 353), ont simplifié les

méthodes précédentes dans le cas de solutions suffisamment diluées de sulfates, par exemple dans les eaux : ils traitent la solution à doser par du chromate de baryum en excès, en agitant ; il se forme du sulfate de baryum insoluble et un chromate alcalin qui passe en solution et que l'on peut titrer iodométriquement.

Ces méthodes ont, comme dans le cas du dosage des ions alcalino-terreux, l'inconvénient d'être inemployables en présence de substances réductrices, notamment de composés organiques susceptibles d'être oxydés par l'iode ou l'acide chromique.

Deniges (*loc. cit.*) et de Koninck (*loc. cit.*) signalent la possibilité de traiter la solution de sulfates à doser par un volume connu de liqueur titrée barytique (chlorure ou nitrate) et de titrer dans les eaux mères l'excès du baryum en le précipitant à l'état de chromate, et dosant l'acide chromique dans le précipité de chromate de baryum lui-même. Cette technique ayant pour effet de séparer des eaux mères, le chromate en excès serait d'un emploi bien plus général que les méthodes précédemment indiquées.

II. — Méthodes utilisant les sels de plomb

Ces méthodes sont beaucoup moins nombreuses que celles utilisant les sels de baryum ; elles sont basées sur l'insolubilité du sulfate de plomb dans certaines conditions, et présentent par suite l'inconvénient de ne pouvoir être employées que dans de rares cas, bien déterminés, par exemple en l'absence de chlorures ou de sels ammoniacaux qui leur enlèvent toute précision.

Pappenheim et Mohr (*Traité d'Analyses à l'aide de liqueurs titrées,* Paris, 1875), Schwartz (*Z. fur An. Ch.*, t. 2, page 392), précipitent la solution à doser, privée de sels ammoniacaux, par une liqueur plombique ; le sulfate de plomb formé est recueilli et mis à digérer dans une solution de carbonate d'ammonium ; le carbonate de plomb formé est redissous dans un volume connu d'une liqueur acide décinormale, et l'excès d'acide titré acidimétriquement.

G. Finck (*Z. fur Angew. Chem.*, 1913, page 5) précipite les sulfates à l'état de sulfate de plomb au moyen d'une solution d'acétate de plomb, et titre l'excès de plomb resté dissous avec une liqueur de molybdate d'ammonium en présence de tanin comme indicateur.

Ces méthodes ne sont applicables qu'aux sulfates alcalins ; avec le sulfate d'ammonium elles sont déjà inexactes ou du moins très

pénibles ; avec les sulfates de métaux lourds : fer, cuivre, zinc, aluminium, etc..., il faut au préalable éliminer l'ion métallique et transformer le sel en sulfate de potassium ou de sodium.

III. — Méthode à la benzidine

Basée sur l'insolubilité du sulfate de benzidine, elle a été indiquée et préconisée par Raschig (*Z. fur An. Ch.*, t. 19, 1906, page 331) elle a été reprise plus récemment par Gauvin et Skarzinski (*Bull. Soc. Ch.*, 4^{e} série, t. 13, 1913, page 121) puis par M. Ancel (*Th. Doctorat Strasbourg* 1930) qui l'a appliquée au dosage des sulfates dans le vin, et en particulier à la recherche du plâtrage. Cette méthode qui consiste à précipiter l'ion So^{4} à l'état de sulfate de benzidine, à recueillir le sulfate sur filtre, puis à le décomposer par l'eau bouillante et à titrer avec une liqueur alcaline, l'acide sulfurique mis en liberté, est très simple et très rapide, et son apparition a suscité un vif mouvement de curiosité. Elle n'est malheureusement applicable que dans des cas spéciaux, en l'absence de toute substance pouvant agir sur la benzidine.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I

Dosage de l'ion baryum

Le principe de nos dosages a été le suivant : nous avons additionné la solution barytique à doser d'un excès de solution titrée de chromate alcalin, et dans le précipité, redissous dans l'acide chlorhydrique, nous avons titré l'acide chromique iodométriquement, suivant les réactions :

$$2\ Ba\ Cl^2 + 2\ Cro^4K^2 = 2\ Cro^4\ Ba + 4\ K\ Cl.$$
$$2\ Cro^4\ Ba + 4\ HCl = 2\ BaCl^2 + 2\ Cro^3 + 2\ H^2\ O.$$
$$2\ Cro^3 + 6\ KI + 12\ HCl = Cr^2Cl^6 + 6\ KCl + 6\ H^2O + 6\ I.$$
$$6\ I + 6\ S^2O^3Na^2 = 3\ S^4O^6Na^2 + 6\ Na\ I$$

Il résulte de ces réactions que six molécules d'hyposulfite de sodium finalement employées correspondent à deux molécules de chlorure de baryum initial ; par suite une molécule d'hyposulfite correspond à 1/3 de molécule de chlorure de baryum, et un centimètre cube de liqueur décinormale d'hyposulfite à 1/3 de centimètre cube de solution barytique également décinormale, soit en poids à :

$$\frac{0\ gr.\ 0137}{3} = 0\ gr.\ 00458 \text{ baryum.}$$

$$\frac{0\ gr.\ 0208}{3} = 0\ gr.\ 00694 \text{ chlorure de baryum anhydre, } BaCl^2.$$

$$\frac{0\ gr.\ 0244}{3} = 0\ gr.\ 00814 \text{ chlorure de baryum cristallisé, } BaCl^2,\ 2H^2O.$$

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés à la technique opératoire suivante qui nous a paru la plus simple, la plus rapide et la plus exacte.

A) *Préparation des solutions.*

Nous avons effectué nos essais en prenant comme liqueur barytique initiale une solution à 1% de chlorure de baryum hydraté cristallisé, $BaCl^2$, 2 H^2O.

Nous avons préparé en vue de nos dosages :

1° Des solutions de chromates alcalins.

Dans une première partie de nos essais, nous avons utilisé une solution à 5 % de chromate neutre de potassium Cro^4K^2, préparée par pesée et dissolution dans 1.000 cc. d'eau. Nous l'avons remplacée ultérieurement par une solution à 1 % de chromate neutre d'ammonium $Cro^4 (NH^4)^2$ qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel correspondant de potassium. Mais, devant les difficultés que nous avons rencontrées pour nous procurer dans le commerce du chromate d'ammonium pur et de composition constante, ce sel perdant aisément à l'air une partie de son ammoniac, nous avons, suivant les indications de Wildenstein, Le Guyon, etc., (*loc. cit.*), préparé une solution à 5 % de bichromate d'ammonium, que nous avons ensuite neutralisée exactement avec de l'ammoniaque.

2° Une solution à 10 % d'acide chlorhydrique pur.

3° Une solution à 5 % d'iodure de potassium pur.

4° Une liqueur décinormale d'hyposulfite de sodium.

B) *Technique opératoire.*

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire suivant :

Nous avons prélevé, au moyen d'une pipette, une quantité de la solution barytique à doser correspondant environ à 0 gr. 1 de chlorure de baryum, que nous avons diluée à un volume de 30 à 40 cc. avec de l'eau distillée et acidulée légèrement par addition de quelques gouttes d'acide acétique cristallisable.

Nous avons chauffé à une température de 60 à 70°, et ajouté peu à peu, en agitant, la solution de chromate, jusqu'à ce que la

liqueur claire prenne une couleur nettement orangée, ce qui indique la présence d'un excès de bichromate ; il s'est déposé peu à peu un précipité jaune de chromate de baryum, qui s'est rassemblé au fond du récipient.

Ce précipité a été recueilli sur un filtre Schleicher, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude renfermant une petite quantité d'acide acétique pour éliminer l'excès de chromate alcalin ; le lavage a été prolongé jusqu'à ce que le filtrat ne précipite plus en rouge par le nitrate d'argent.

Le filtre et le précipité ont été ensuite placés dans un erlenmeyer de 500 cc. bouché à l'émeri, et additionnés de 10 à 20 cc. d'acide chlorhydrique à 10 %, en agitant. Le précipité s'est redissous avec mise en liberté d'acide chromique. La liqueur orangée ainsi obtenue est diluée avec de l'eau distillée à un volume de 200 ou 300 cc. additionnée d'un grand excès, 50 ou 40 cc. de solution d'iodure de potassium à 5 %. Après une heure de contact, nous avons titré l'iode mis en liberté avec une liqueur décinormale d'hyposulfite de sodium.

Le virage étant très net, il ne nous a pas été nécessaire d'ajouter de l'empois d'amidon.

c) *Etude des conditions opératoires.*

1°. — Température

La température optima a été de 60 à 75°. En opérant à une température plus basse, nous avons obtenu un précipité trop léger, se rassemblant mal et difficile à séparer par filtration ; à la température d'ébullition, le chromate de baryum est légèrement soluble et s'agglomère également mal.

2°. — Acidité

Le Chromate de Ba est pratiquement insoluble dans les acides organiques, en particulier l'acide acétique ; les autres chromates alcalinoterreux et celui de magnésium sont au contraire partiellement solubles dans ce réactif, et leur solubilité diminue au fur et à mesure que l'acidité augmente.

Les conditions opératoires auxquelles nous nous sommes arrêté après de nombreux essais et qui nous ont donné les meilleurs résultats ont été les suivants : Après dilution de la prise d'essai, la quantité d'acide acétique à ajouter doit être telle que l'acidité totale du mélange corresponde à 2 ou 3/1000 d'acide acétique.

3°. — Filtration

La séparation et le lavage se font bien sur un filtre en papier. On peut accélérer les opérations, sans aucun autre avantage d'ailleurs pour le dosage, en employant un creuset de Gooch ou mieux un creuset en alundum, placé sur une essoreuse unie à une trompe à eau ; ce dispositif nous a paru recommandable dans le cas de dosages en série ; il suffit alors après les lavages, d'arrêter la trompe, et de redissoudre le précipité sur filtre dans la solution chlorhydrique en utilisant une technique analogue à celle que recommande Gabriel Bertrand dans sa méthode de dosage du glucose.

D) *Influence des anions accompagnant l'ion baryum.*

Tous les essais précédents ont été faits en utilisant comme solutions à doser des solutions de chlorure de baryum. Nous nous sommes proposé ensuite de rechercher si la présence d'un anion autre que Cl introduisait une cause d'erreur dans notre technique. On sait en effet que la présence d'ion No^3 gêne la précipitation du sulfate de baryum, et MM. Volmar et Stahl (*loc. cit.*) ont montré qu'il était nécessaire pour éviter tout entraînement des ions No^3, d'opérer la précipitation en présence d'une agitation mécanique énergique.

Nous avons fait une série de dosages en opérant sur des solutions d'acétate et de nitrate de baryum à 1 %. Dans tous les cas, les résultats obtenus ont été satisfaisants et il ne nous a pas paru nécessaire d'utiliser un dispositif muni d'un agitateur mécanique, les ions No^3, qui peuvent être entraînés par le précipité de chromate de baryum sont retenus par lui peu énergiquement et sont éliminés facilement par un lavage assez prononcé.

E) *Précision du dosage.*

Il nous est très facile d'apprécier le virage de la solution d'iode à une demi-goutte près ou 1/10 de cc. de liqueur N/10 d'hyposulfite, ce qui correspond à 1/30 de cc. de liqueur N/10 de Cl^2Ba, soit à 0 gr. 0008 Ba. La méthode permet de doser le baryum à 1 mmg. près.

F) *Résultats obtenus.*

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus en opérant sur des sels de baryum purs : Chlorure, Acétate, Nitrate.

$Cl^2\ Ba,\ 2H^2O$

Poids $Ba\ cl^2,\ 2\ H^2\ O$ initial	Poids Ba contenu	Nombre de cc. $S^2\ O^3\ Na^2\ N/10$ employés	Résultats en $Ba\ cl^2, 2H^2O$	Résultats en Ba
0,10	0,0561	12 cc. 3	0,100	0,0561
0,10	0,0561	12 cc. 3	0,100	0,0561
0,10	0,0561	12 cc. 25	0,100	0,0561
0,08	0,0448	9 cc. 80	0,0797	0,0447
0,07	0,0392	8 cc. 5	0,0691	0,0388
0,05	0,0281	6 cc. 2	0,0504	0,0283

$(CH^3\ CO^2)^2\ Ba$

Poids $(CH^3Co^2)^2Ba$ initial	Poids Ba contenu	Nombre de cc. $S^2O^3Na^2\ N/10$	Résultats $(CH^3Co^2)^2Ba$	Résultats Ba
0,10	0,0537	11 cc. 8	0,1001	0,0538
0,10	0,0537	11 cc. 7	0,0994	0,0532
0,04	0,02148	4 cc. 8	0,0408	0,0216

$(NO^3)^2\ Ba$

Poids $(NO^3)^2Ba$ initial	Poids Ba contenu	Nombre de cc. $S^2O^3Na^2\ N/10$	Résultats $(NO^3)^2Ba$	Résultats Ba
0,10	0,0525	11 cc. 5	0,100	0,0524
0,07	0,0367	8 cc. 1	0,704	0,0369
0,05	0,02625	6 cc. 2	0,52	0,028

CHAPITRE II

Dosage de l'ion strontium

Nous nous sommes proposé de rechercher si notre méthode était également applicable à l'ion strontium qui donne, dans certaines conditions, un chromate pratiquement insoluble. Les solutions de sels de strontium, ainsi que l'ont signalé Deniges (*loc. cit.*), LL. de Koninck, Fresenius et Ruppert (*Z. fur Anal. Ch.*, t. 30, 1891), Autenrieth (*B.C.*, t. 37, 1904) et bien d'autres auteurs, ne sont pas précipitées par les bichromates alcalins. Les solutions neutres de chromate ne donnent également aucun précipité immédiat à la température ordinaire, mais si on abandonne un temps suffisamment long au repos et surtout si on chauffe à 60-75° on voit apparaître un dépôt jaune cristallin de chromate de strontium ; ce chromate est légèrement soluble dans l'eau surtout acidulée, mais il est insoluble pratiquement en milieu faiblement alcalin et dans les mélanges hydroalcooliques.

Nous avons été ainsi amené à modifier légèrement notre méthode en vue de son application au dosage du strontium, et nous avons finalement adopté la technique suivante :

Nous avons opéré, au cours de nos essais, sur des solutions de chlorure de strontium pur hydraté $SrCl^2$, 6 H^2o. Nous en avons prélevé, avec une pipette, une quantité correspondant environ à 0 gr. 1 de chlorure de strontium, que nous avons diluée à environ 25 cc. avec de l'eau distillée et légèrement alcalinisée avec quelques gouttes de NaOH à 10 %, en évitant la formation d'un dépôt d'hydrate de strontium. Nous avons ensuite chauffé à une température de 60-70° et ajouté peu à peu, en agitant, une solution à 5 % de chromate de potassium ; nous avons évité ici l'emploi du chromate d'ammonium qui au contact de l'alcali donnerait un dégagement d'ammoniac. Quand la liqueur surnageante a été nettement colorée en jaune, nous avons ajouté 10 à 15 cc. d'alcool à 90°, agité de nouveau et laissé reposer une heure ou deux.

Le précipité jaune de chromate de strontium a été ensuite recueilli sur filtre, lavé rapidement à l'eau alcaline, puis à l'alcool, et le dosage a été terminé comme dans le cas du baryum.

Chaque centimètre cube de liqueur d'hyposulfite finalement employé correspond ici à 1/3 de molécule de liqueur de strontium, soit à :

$\frac{0 \text{ gr. } 0265}{3}$ = 0 gr. 00883 Chlorure de Strontium hydraté : $SrCl^2, 6\ H^2o$.

$\frac{0 \text{ gr. } 01586}{3}$ = 0 gr. 00529 Chlorure de Strontium anhydre $SrCl^2$.

$\frac{0 \text{ gr. } 00876}{3}$ = 0 gr. 00292 Strontium Sr.

Nous sommes ainsi arrivé aux résultats réunis dans le tableau suivant :

TABLEAU DE DOSAGE DU STRONTIUM

Poids $Sr\,cl^2, 6H^2O$ employé	Poids Sr contenu	Nombre de cc. $S^2O^3Na^2$ N/10 employés	Résultats en $Sr\,cl^2, 6H^2O$	Résultats en Sr
0,06	0,01984	6 cc. 8	0,0600	0,0198
0,08	0,0264	9 cc.	0,0794	0,0262
0,10	0,0330	11 cc. 4	0,1005	0,0332
0,05	0,0165	5 cc. 4	0,0494	0,0163

Le dosage du strontium par notre technique s'est montré plus délicat et moins précis que celui du baryum ; la méthode est néanmoins utilisable, à la condition de ne pas s'écarter de la technique opératoire indiquée, en l'absence de toute trace d'ion baryum.

CHAPITRE III

Essai d'application de la méthode au dosage des ions Ca et Mg

Nous avons recherché, si en modifiant convenablement la technique, la méthode au chromate pourrait s'appliquer également aux ions Ca et Mg. Reichard (*Chem. Ztg.*, t. 27, 1903), dans une étude sur la solubilité des chromates alcalinoterreux, a signalé que les chromates de calcium et de magnésium étaient partiellement solubles dans l'eau ; en opérant en solutions concentrées et alcalines, on obtient bien des précipités de chromates de Ca et Mg, mais cette précipitation est toujours partielle. L'alcool favorise bien le dépôt,

mais pour le rendre total, il faudrait employer des quantités considérables d'alcool fort, ce qui favoriserait l'entraînement des sels dissous.

Nous avons néanmoins essayé de précipiter une solution de chlorure de calcium alcaline par une solution de chromate de potassium, en présence de beaucoup d'alcool à 95° ; il s'est formé un précipité jaune que nous avons recueilli, lavé à l'alcool fort et traité suivant la méthode habituelle. Les résultats obtenus n'étaient nullement concordants avec la théorie et variaient avec les conditions opératoires.

Il en a été de même avec les sels de magnésium : le chromate de magnésium est encore plus soluble que celui de calcium.

Dans les deux cas la méthode est complètement inutilisable et nous avons abandonné nos essais.

CHAPITRE IV

Dosage de l'ion baryum en présence des ions Sr-Ca et Mg

L'ion baryum, ainsi que nous avons pu le constater nous-même, au cours de nos recherches précédentes, est entièrement précipité par les chromates alcalins à chaud, et en présence d'acide acétique ; l'addition d'acétate neutre de sodium facilite encore la séparation et augmente sa précision.

L'ion strontium, au contraire, comme les ions Ca et Mg donnent des chromates solubles dans les acides organiques, même en présence d'acétate de sodium. Leur précipitation, qui pour Ca et Mg n'est jamais totale, n'est possible qu'en milieu alcalin et en présence d'une quantité assez importante d'alcool.

Ces différences de solubilité entre le chromate de Ba et les autres chromates alcalinoterreux et magnésiens semblaient laisser prévoir la possibilité de pouvoir doser facilement par la méthode au chromate les ions Ba, même en présence des ions Ca, Sr ou Mg. Les premiers essais que nous avons effectués dans ce but nous ont néanmoins conduit à des résultats peu encourageants : en opérant en milieu nettement acétique, pour éviter la précipitation des chromates de Sr-Ca-Mg, les chiffres obtenus étaient toujours beaucoup trop forts ; il se produisait un phénomène analogue à celui déjà signalé par Stahl (*loc. cit.*) à propos des dosages de baryum à l'état de sulfate,

le précipité de chromate de baryum entraînait mécaniquement de notables proportions des autres chromates.

Pour éviter cet inconvénient, surtout dans le cas du mélange des ions Ba et Sr, nous avons modifié légèrement notre technique et nous nous sommes finalement arrêté au mode opératoire suivant qui nous a donné de bons résultats.

Nous avons prélevé à la pipette une quantité de la solution barytostrontianique contenant environ 0 gr. 1 de $Ba\,Cl^2$; nous l'avons diluée à 30-40 cc. avec de l'eau distillée et acidulée assez fortement par addition de 1 cc. d'acide acétique cristallisable. Nous avons alors chauffé le mélange à une température de 60-75° et ajouté peu à peu, en agitant vivement, une solution de chromate ou mieux de bichromate d'ammonium à 5 %. Il s'est déposé peu à peu une précipité jaune de chromate de baryum entraînant toujours avec lui un peu de chromate de strontium. Ce précipité a été recueilli sur filtre, et lavé à plusieurs reprises avec de l'acide acétique dilué à 2 % chaud, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'entraînent plus de chromate.

Le dosage a été ensuite continué comme dans le cas du chlorure de baryum pur.

Nous avons ainsi pu doser avec exactitude le baryum dans des mélanges de baryum et de strontium renfermant jusqu'à 50 % de strontium ; si la proportion de strontium dépasse cette limite, les résultats obtenus deviennent trop élevés et s'écartent d'autant plus du chiffre théorique que le mélange était plus riche en strontium.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats obtenus avec des mélanges de baryum et de strontium.

MÉLANGES DE Ba + Sr

Composition du mélange en Sr %	Poids de $Ba\,cl^2, 2H^2O$ employé	Poids de Ba correspond.	Nomb. de cc. $S^2O^3Na^2$ employés	RÉSULTATS	
				$Ba\,cl^2, 2H^2O$	Ba
10 %	0,10	0,0561	12 cc. 25	0,0996	0,0559
20 %	0,10	0,0561	12 cc. 3	0,100	0,0561
25 %	0,10	0,0561	12 cc. 2	0,992	0,0557
40 %	0,10	0,0561	12 cc. 4	0,102	0,0566
60 %	0,10	0,0561	12 cc. 85	0,1045	0,0587
72 %	0,10	0,0561	14 cc. 5	0,118	0,0662

Le dosage du baryum en présence de calcium et de magnésium est grandement facilité par la différence de solubilité entre les chromates. Le calcium, pas plus que le magnésium, ne gênent pratiquement la précipitation du chromate de baryum, à la condition d'opérer en milieu assez acide et si la teneur en baryum n'est pas trop faible par rapport à celle de Ca ou Mg. Nous avons réuni dans les tableaux suivants les résultats obtenus.

MÉLANGES DE Ba ET Ca

Composition du mélange en Ca %	Poids de $Ba\,cl^2$ corresp.	Poids Ba corresp.	Nomb. de cc. $S^2O^2Na^2$ employés	Résultats en $Ba\,cl^2, 2\,H^2O$	Résultats en Ba
10 %	0,10	0,0561	12 cc. 3	0,100	0,0561
30 %	0,10	0,0561	12 cc. 4	0,101	0,0566
70 %	0,10	0,0561	12 cc. 4	0,101	0,0566

CHAPITRE V

Dosage des ions Ba et Sr dans un mélange des deux chlorures

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait, par la méthode au chromate :

1° doser les ions Ba, en présence des autres ions alcalinoterreux, à la condition d'opérer en milieu acétique et en présence d'acétate de sodium ;

2° doser les ions Sr, en l'absence des autres ions alcalinoterreux ou magnésiens, en opérant en milieu nettement alcalin et en présence d'alcool à 95°.

Par contre, nous avons pu constater qu'il est impossible de doser des ions strontium en présence des ions Ca ou Mg. Le chromate de strontium formé entraînant toujours une quantité notable de chromate de calcium ou de magnésium, ces deux derniers sels étant également peu solubles dans les mélanges hydroalcooliques. Contrairement à ce qui se passe dans le cas du mélange Ba-Sr, le chromate de strontium précipité, ayant entraîné les autres chromates par

adsorption, ne peut être purifié par lavages répétés, les dissolvants des sels Sr ou Mg étant en même temps ceux du chromate de Sr. La séparation est ici impossible et notre méthode en défaut.

Nous avons ainsi été amené, pour compléter notre étude sur la méthode au chromate, à rechercher si elle permettait de doser, sur une même prise d'essais les ions Ba et Sr contenus dans un mélange ne renfermant ni Ca ni Mg.

Nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons préparé des solutions renfermant 1 % de $BaCl^2$, $2H^2o$, additionné de quantités croissantes et connues de $SrCl^2$, $6H^2o$. Nous avons prélevé chaque fois 10 cc. ce qui correspondait à environ 0 gr. 1 $BaCl^2$, $2H^2o$. La prise d'essai a été diluée à 30-40 cc. avec de l'eau distillée et acidulée assez fortement par addition de 1 à 2 cc. d'acide acétique cristallisable. Le mélange a été ensuite chauffé à 60-75°, et nous y avons ajouté peu à peu, en agitant fortement, une solution à 5 % de bichromate d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur claire surnageante ait pris nettement une teinte orangée. Il s'est déposé un précipité jaune de chromate de baryum entraînant dans la plupart des cas un peu de chromate de strontium. Après une heure ou deux de repos, le précipité a été recueilli sur filtre ou sur un creuset de Gooch, et lavé à plusieurs reprises avec de l'acide acétique dilué à 2 % chaud, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de chromate. Ce résultat atteint, le précipité a été redissous dans l'acide chlorhydrique dilué et nous y avons dosé l'acide chromique libéré par la méthode habituelle.

Les eaux de lavage ont été réunies aux eaux mères chromiques provenant des filtrations du précipité de Cro^4Ba, et le mélange a été concentré, s'il y a lieu, jusqu'à un volume de 40 centimètres cubes environ ; nous l'avons alors neutralisé exactement avec de la soude et finalement alcalinisé par addition de 0,5 cc. de NaoH à 10 %, en évitant toute formation d'un précipité blanc d'hydrate de strontium ; nous avons chauffé à 60-70°, et ajouté 10 à 15 cc. d'alcool à 95° en agitant, puis nous avons laissé reposer une heure ou deux à la température ordinaire. Le précipité jaune de chromate de strontium qui s'est formé a été recueilli sur filtre ou creuset de Gooch, lavé rapidement à l'eau alcaline, puis redissous dans de l'acide chlorhydrique dilué et nous y avons dosé l'acide chromique libéré par la méthode habituelle.

Les résultats auxquels nous sommes ainsi parvenus ont été rassemblés dans le tableau suivant :

Composition du mélange		Poids initial		Dosage du Ba		Dosage du Sr	
Ba %	Sr %	$Cl^2Ba, 2H^2O$	$Sr\,Cl^2, 6H^2O$	Nombre de cc. $S^2O^3Na^2$ N /10	Ba	Nombre de cc. $S^2O^3Na^2$ N /10	Sr
85 %	15 %	0,10	0,02	12 cc. 4	0,0564	2 cc. 3	0,00671
80 %	20 %	0,10	0,03	12 cc. 5	0,0575	3 cc. 2	0,00934
75 %	25 %	0,10	0,04	12 cc. 8	0,0584	4 cc. 2	0,0122
60 %	40 %	0,10	0,08	13 cc. 2	0,0599	8 cc. 1	0,0236
50 %	50 %	0,10	0,10	13 cc. 4	0,0611	10 cc. 8	0,0300
30 %	70 %	0,05	0,10	15 cc. 6	0,0712	7 cc. 2	0,0210
25 %	75 %	0,05	0,15	16 cc.	0,0732	13 cc. 1	0,0380

Les chiffres obtenus pour le baryum sont en général exacts, mais si la teneur en strontium devient trop élevée, dépasse 50 %, malgré les précautions prises, il y a toujours un léger entraînement par adsorption, et les résultats en baryum deviennent trop élevés.

Inversement, les chiffres trouvés pour Sr, exacts pour les faibles teneurs en Sr deviennent trop faibles, si le strontium prédomine dans le mélange.

La méthode au chromate permet donc de doser sur une même prise d'essai et dans une même opération, le baryum et le strontium, mais seulement dans des mélanges pas trop riches en strontium. La présence de calcium et de magnésium rend la méthode inemployable.

Il sera donc préférable, dans le cas de mélanges très riches en strontium, d'employer une autre technique, par exemple d'utiliser pour séparer les deux chlorures de Ba et Sr la solubilité du chlorure de strontium dans l'alcool et l'insolubilité de celui de Ba, selon les indications de L. de Koninck (*loc. cit.*). Les chlorures une fois séparés pourront être remis en solution dans l'eau, et dans chaque solution séparée, on pourra doser volumétriquement l'ion alcalino-terreux par la méthode au chromate.

CHAPITRE VI

Dosages des sulfates par la méthode au chromate

Le principe du dosage a été le suivant : Nous avons additionné la prise d'essai d'un volume connu de solution titrée de chlorure de baryum ; le précipité de sulfate de baryum formé a été séparé par filtration, et dans les eaux mères, nous avons titré l'excès de baryum par la méthode au chromate.

Afin de simplifier les calculs, étant donné, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, que chaque centimètre cube d'hyposulfite décinormal employé à la fin de l'opération correspond à 1/3 de cc. de chlorure de baryum décinormal, c'est-à-dire à 1 centimètre cube de chlorure de baryum 1/30 normal, nous avons utilisé pour précipiter les sulfates une liqueur de chlorure de baryum de cette concentration, renfermant par litre 24 gr., 4 $BaCl^2$, 2 H^2o.

Soit N centimètres cubes la quantité de liqueur barytique 1/30 normale employée, n le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite n/10 nécessaires pour arriver à la décoloration finale, la différence N-n cc. représentent le nombre de centimètres cubes d'une liqueur de sulfate alcalin n/30 renfermant la même quantité de ce sel que la prise d'essai.

Le poids de sulfate, évalué en So^4K^2, contenu dans la prise d'essai est donc :

$$(N\text{-}n)\ \frac{So^4K^2}{30}\ \text{mmg.} = (N\text{-}n)\ \frac{174}{30} = (N\text{-}n)\ 5{,}8\ \text{mmg.}$$

A) *Technique opératoire.*

Après plusieurs essais, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

Nous avons prélevé, au moyen d'une pipette, une quantité de solution de sulfate correspondant environ à 0 gr. 1 de sulfate de potassium So^4K^2, que nous avons diluée à un volume de 20 à 25 cc. avec de l'eau distillée et acidulée fortement par addition de 1 cc. d'acide chlorhydrique pur, puis nous avons chauffé le mélange à l'ébullition, et ajouté peu à peu 25 cc. de solution 1/30 normale de chlorure de baryum, en agitant, suivant la technique habituelle. Après refroidissement et repos à la température ordinaire pendant

environ deux heures, le précipité de sulfate de baryum a été séparé par filtration et lavé soigneusement à l'eau chlorhydrique, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de chlore.

Les eaux mères et les eaux de lavage ont été réunies, concentrées à un volume de 20 cc. et privées ainsi par ébullition de la plus grande partie de l'acide chlorhydrique qu'elles renferment. Après refroidissement et neutralisation exacte, le mélange a été additionné de 1 cc. d'acide acétique cristallisable et de 5 cc. de solution d'acétate de soude à 10 %.

Nous avons chauffé de nouveau à 60-70° et ajouté peu à peu, en agitant, la solution de chromate d'ammonium, jusqu'à ce que la liqueur claire prenne une couleur nettement orangée, due à l'excès de bichromate alcalin.

Le dosage a été alors continué comme dans le cas du titrage des ions baryum.

B) *Résultats obtenus.*

Nous sommes arrivé aux résultats suivants :

$So^4 K^2$

POIDS DE SO^4K^2 INITIAL	N NOMBRE DE CC. DE $Ba\,cl^2n/30$ EMPLOYÉS	n NOMBRE DE CC. DE $S^2O^3Na^2n10$ EMPLOYÉS	N—n	SO^4K^2 TROUVÉ
0,10	25 cc.	7 cc. 75	17 cc. 5	0,100
0,12	25 cc.	4 cc. 3	20 cc. 7	0,120
0,07	25 cc.	13 cc. 00	12 cc.	0,0696
0,09	25 cc.	9 cc. 5	15 cc. 5	0,0899
0,04	25 cc.	18 cc.	7 cc.	0,406

C) *Essais sur d'autres sulfates alcalins que le sulfate de potassium.*

Nous avons appliqué avec succès notre méthode au titrage des autres sulfates alcalins ; sulfate de sodium et sulfate d'ammonium.

Le poids de sulfate contenu dans la prise d'essai, est donné conformément au calcul indiqué à propos du sulfate de potassium, par les formules simples :

$$(N\text{-}n)\ \frac{142}{30} = (N\text{-}n)\ 4{,}73 \text{ milligrammes } So^4Na^2.$$

$$(N\text{-}n)\ \frac{132}{30} = (N\text{-}n)\ 4{,}4 \text{ milligrammes } So^4(NH^4)^2.$$

Nous sommes ainsi arrivé aux résultats suivants :

DOSAGE DES SULFATES (So^4Na^2, $So^4(NH^4)^2$)

NATURE DU SULFATE EMPLOYÉ	POIDS DE SULFATE INITIAL	N	n	N—n	SULFATE TROUVÉ
So^4Na	0,10	25 cc.	3 cc. 85	21 cc. 15	0,1003
	0,08	25 cc.	8 cc. 1	16 cc. 9	0,799
	0,05	25 cc.	14 cc. 4	10 cc. 6	0,501
	0,02	25 cc.	20 cc. 8	4 cc. 7	0,198
$So^4(NH^4)^2$	0,12	30 cc.	2 cc. 70	27 cc. 30	0,120
	0,08	25 cc.	6 cc. 8	18 cc. 2	0,0798

D) *Essais sur les sulfates de métaux lourds solubles.*

La méthode ne s'applique évidemment pas au sulfate de calcium trop peu soluble, la présence des ions Ca pourrait d'ailleurs entraîner une cause d'erreur.

Avec les sulfates de métaux lourds (So^4Mg, So^4Zn, So^4Fe...) et avec les sulfates doubles (aluns) la méthode ne peut être employée directement, les ions de ces métaux pouvant donner avec le chromate d'ammonium des chromates insolubles. Mais il suffit pour rentrer dans le cas simple des sulfates alcalins, d'éliminer la base métallique par action du carbonate de sodium à l'ébullition, de filtrer et d'effectuer le dosage sur la solution claire alcaline ainsi obtenue ; la méthode donne alors des résultats aussi exacts qu'avec les sulfates alcalins eux-mêmes.

Ce procédé de dosage des sulfates, dont l'emploi est très général, en tenant compte des remarques précédentes, est très rapide et les résultats obtenus sont aussi exacts que ceux donnés par n'importe quel autre procédé. Il permet des dosages en série, et serait même susceptible d'applications microchimiques. La présence de nitrates gênant la précipitation du sulfate de baryum à l'état pur, ce sel pouvant entraîner avec lui de notables proportions de nitrate ainsi que l'ont montré MM. Volmar et Stahl (*loc. cit.*), il est nécessaire dans ce cas d'opérer cette première précipitation en présence d'une agitation énergique, en suivant la technique indiquée par ces auteurs.

TROISIÈME PARTIE

APPLICATION AU DOSAGE DES SULFATES
dans quelques Liquides Organiques par la Méthode au Chromate

CHAPITRE I

Dosage du soufre urinaire

On dose en général dans une urine le soufre par trois procédés :

a) le soufre total, par oxydation des diverses variétés de soufre et transformation en sulfates au moyen d'un azotate alcalin fondu, puis par précipitation et pesée du sulfate formé à l'état de So^4Ba ;

b) le soufre acide (sulfate + dérivés sulfoconjugués) par ébullition avec de l'acide chlorhydrique pour transformer le soufre des sulfoconjugués en acide sulfurique, et précipitation à l'état de So^4Ba ;

c) le soufre des sulfoconjugués par la méthode de Salkowski qui consiste, à éliminer d'abord les sulfates par addition de $BaCl^2$ alcalin, puis dans la liqueur claire filtrée, à transformer les sulfoconjugués en sulfates par ébullition avec un excès HCl et à les doser par la méthode habituelle.

Ces déterminations se ramenant finalement à des dosages de sulfates, nous avions pensé que la méthode au chromate serait susceptible de simplifier et d'accélérer les dosages, et nous avons essayé de l'appliquer au dosage des diverses variétés de soufre urinaire.

Pour les dosages du soufre acide et des sulfoconjugués, qui doivent nécessairement être effectués sur l'urine elle-même, notre technique s'est montrée inutilisable, par suite de la présence des matières organiques contenues dans l'urine (urée, etc...) qui sont oxydables par l'acide chromique et par suite gênent le titrage, en introduisant de graves causes d'erreur.

Pour le dosage du soufre total, il n'en a pas été de même ; les matières organiques étant détruites en presque totalité par la fusion avec l'azotate, notre méthode est applicable au résidu de cendres qu'il suffit de reprendre par l'eau acide et de traiter selon la technique habituelle. Les résultats néanmoins ont été peu encourageants, notre méthode se trouvant dans les plus mauvaises conditions d'emploi ; la précipitation du sel de baryum se faisant en présence de grandes quantités de nitrates. Il est vrai que les mêmes inconvénients se retrouvent dans la méthode gravimétrique généralement employée.

CHAPITRE II

Dosage des sulfates dans le vin et le vinaigre
Recherche exacte du plâtrage

Le dosage de l'acide sulfurique et des sulfates dans les vins et les vinaigres se fait à peu près uniquement dans le cas de recherche du platrâge.

Cette pratique qui consiste à ajouter au moût une certaine quantité de plâtre, en vue d'en activer la fermentation, et de faciliter la conservation du vin, est rendue illicite par la loi, car elle produit une quantité de sels de K toxiques qui rend le vin insalubre. La loi tolère dans les vins (Loi du 27 janvier 1880) une quantité maxima de 1 gr. de So^4K^2 par litre. Au delà de cette limite les vins sont plâtrés.

Un essai qualificatif est donc insuffisant pour dépister le plâtrage et il est nécessaire de pouvoir doser dans le vin suspect les sulfates qu'il renferme.

Ce dosage des sulfates combinés se fait en général par l'un des deux procédés suivants :

a) Méthode par précipitation à l'état de sulfate de baryum et pesée du précipité formé ; c'est la plus exacte, mais la plus délicate et la plus longue.

b) Méthode au trouble, officielle dans la plupart des pays.

Elle utilise une solution titrée de chlorure de baryum renfermant 3 gr. 505 $BaCl^2$, $2H^2o$ et 10 cc. Hcl par litre : un centimètre cube de cette solution correspond à 0 gr. 0025 de sulfate neutre de potasse.

Dans un tube à essai, on introduit 25 cc. de vin et 10 cc. de solution correspondant à 0 gr. 025 So^4K^2, c'est-à-dire à la dose existant normalement dans un vin naturel. On porte à l'ébullition et on filtre, on ajoute à la liqueur limpide une nouvelle quantité de liqueur barytique : 10 cc. correspondant à 0 gr. 025 So^4K^2, c'est-à-dire à la limite tolérée du plâtrage ; si le vin se trouble, il y a plâtrage. On fait de nouveau bouillir, on filtre, à la liqueur claire on ajoute du chlorure de baryum : il ne doit pas se former de précipité ; s'il s'en produit un, c'est que le plâtrage dépasse la tolérance et est délictueux.

En augmentant le nombre des essais, on peut par cette technique qui a l'inconvénient d'être longue, arriver à un titrage approximatif des sulfates alcalins contenus dans le vin.

Nous avons essayé d'appliquer directement au vin notre méthode au chromate : en opérant exactement comme il a été dit à propos du dosage des solutions du sulfate alcalin.

Les résultats obtenus ont quelque peu laissé à désirer, la précipitation des sulfates par une solution de chlorure de baryum N/10 s'est bien effectuée normalement, mais le dosage ultérieur de l'excès de baryum a été gêné par la présence dans le vin d'une grande quantité de substances organiques : alcool, matières colorantes, tanins, etc., qui sont oxydables par les bichromates et absorbent une grande quantité de ce réactif.

Nous avons alors essayé d'opérer dans du vin privé d'alcool par ébullition ou même sur un extrait ; la consommation en bichromate a été encore considérable, et le dosage gêné par les sels de chrome formés qu'il aurait fallu éliminer.

Nous avons préféré opérer sur les cendres du vin et être ainsi débarrassé de toute présence de matières organiques. Nous avons opéré de la manière suivante :

Nous avons prélevé 50 cc. de vin que nous avons évaporé dans une capsule et l'extrait a été incinéré ; dans une analyse complète, on peut utiliser avantageusement le résidu provenant de la détermination de l'extrait et des cendres.

Les cendres ont été reprises par de l'eau chlorhydrique bouillante pour dissoudre les sulfates alcalins, et dans la solution claire ainsi obtenue nous avons titré les sulfates par la technique habituelle.

La méthode qui se prête à des déterminations en série, nous a donné de très bons résultats, et est malgré tout assez rapide, les évaporations et incinérations pouvant se faire en série dans un même moufle.

Nous sommes ainsi arrivé aux résultats suivants :

ÉCHANTILLONS	SO^4K^2	
	PAR LA MÉTHODE AU TROUBLE	PAR LA MÉTHODE AU CHROMATE
N° 1) Vin d'Algérie rosé	0,96	0,950
N° 2) Vin d'Algérie rosé	1,12	1,18
N° 3) Vin des Alpes-Maritimes..... (échantillon plâtré)	2,10	2,21
N° 4) Vin de Corse	0,57	0,61
N° 5) Vin blanc de Châteauneuf-de-Contes...	0,74	0,83

Il y a déjà quelques années, M. Ancel (*Th. de Doctorat*, Strasbourg, 1930), s'était préoccupé de mettre au point une technique volumétrique de dosage des sulfates dans le vin pour éviter l'emploi de procédés gravimétriques longs et délicats ou de méthodes approchées comme celle au trouble, et il s'était adressé à la méthode de Raschig à la benzidine ; mais là encore, pour avoir des résultats nettement précis et sûrs, M. Ancel a été obligé d'opérer sur les cendres du vin ; néanmoins dans certains cas, elle permet une approximation suffisante en opérant sur le vin lui-même, si la coloration n'est pas trop intense, par exemple dans le cas des vins blancs.

CONCLUSIONS

Au cours de nos recherches, nous sommes arrivé aux résultats suivants :

1° La méthode au chromate, par précipitation à l'état de chromate alcalinoterreux, et titrage iodométrique de l'acide chromique contenu dans le précipité, permet de doser rapidement et avec exactitude les ions Ba, soit seuls, soit en présence des autres ions alcalinoterreux ou magnésiens.

2° Cette même méthode, légèrement modifiée, permet également, quoique avec moins de précision, le dosage des ions strontium seuls. Elle est inemployable si les ions strontium sont accompagnés d'ions Ca ou Mg.

3° La méthode ne s'applique pas aux ions Ca et Mg qui donnent des chromates trop solubles.

4° En utilisant la technique indiquée par nous, on peut doser, sur une même prise d'essai, les ions Ba et Sr, contenus dans un échantillon donné, à la condition qu'il y ait prédominance d'ions Ba.

5° La méthode au chromate peut servir au dosage par retour des sulfates solubles ; il suffit de précipiter les sulfates à doser par un excès de liqueur titrée de $BaCl^2$, et doser ensuite au chromate l'excès de Ba restant en solution. On peut ainsi titrer volumétriquement, rapidement et avec exactitude tous les sulfates solubles, les sulfates alcalins directement, les sulfates solubles des métaux lourds (aluns) après élimination de la base par action de Co^3Na^2 à l'ébullition.

6° Cette méthode de dosage des sulfates rencontre quelques difficultés lorsqu'on se trouve en présence de substances organiques oxydables par Cro^4H^2 ; elle ne nous a pas permis de résoudre plus simplement que par les méthodes ordinaires la question du soufre urinaire.

Par contre elle s'applique très bien au dosage des sulfates contenus dans le vin et permet une détermination rapide et exacte du plâtrage, à la condition d'opérer, non sur le vin lui-même, mais sur ses cendres. Elle présente alors une plus grande certitude que la méthode à la benzidine.

BIBLIOGRAPHIE

VOLMAR et STAHL (*C. R. Acad. Sc.* 1924, tome 178, page 697).
L. L. DE KONINCK (*Chimie Analytique*, Maloine éditeur).
HEMPEL et KRAUT (*Chem. Central Bl.*, 1856).
HAHN et G. WEILER (*Zt. fur Analyt. Ch.*, 1927).
SIDERSKY (*Zft. Analyt.*, 1883).
C. HARTLEB (*Pharm. Ztg.*, 1901).
P. SOLTZIEN (*Pharm. Ztg.*, 1890).
H. L. FRESERT (*Analyt. Ch. Jl.*, 1905).
W.A.H. ZINK (*An. Ch. Soc.*, 1909).
WILDENSTEIN (*Zeit. fur Analyt. Chem.*).
Mlle LE GUYON (*Ac. Sciences*, 11 avril 1927).
WINDISCH (*Moniteur scientifique*, 1895).
NORTH (*Amer. Journ. of Pharmacy*, 1914).
TELL (*Journal Pharmacie et Chimie*, tome 7, 1898).
SELVATICI (*Bulletin Analyse Chimique de Sucrerie*, tome 27, 1910).
F. JEAN et H. PELLET (*Bull. Soc. Chim.*, 1897, tome 1).
MOHR et CLASSEN (*Traité de Chimie Analytique*).
HOWDEN (*Chem. News*, 1918).
B. PATSCHKE (*Zeit. fur Untersuchung der Lebensmittel*, 1931).
BAUZILE (*Thèse de Doctorat*, Toulouse, 1918).
PAPPENHEIM et MOHR (*Traité d'analyses à l'aide de liqueurs titrées*, Paris, 1875).
ANCEL (*Thèse de Doctorat*, Strasbourg, 1930).
SIDERSKY (*Zft. analyt. Ch.*, 1883).

Vu :
Strasbourg, le 11 Mai 1935.
Le Président du Jury,
Y. VOLMAR.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 11 Mai 1935.
Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,
J. E. LOBSTEIN.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 13 Mai 1935.
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
J. DRESCH.

Imprimerie de *L'Eclaireur de Nice*
21, Rue Meyerbeer

Imprimerie
de « L'Eclaireur de Nice »
21, Rue Meyerbeer, 21